



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

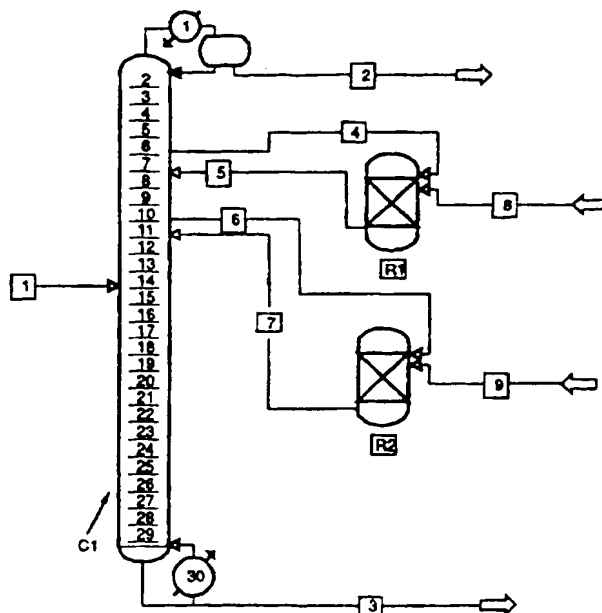
(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C10G 45/32	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/24413 (43) Date de publication internationale: 10 juillet 1997 (10.07.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/02085 (22) Date de dépôt international: 27 décembre 1996 (27.12.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/15530 27 décembre 1995 (27.12.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): COSYNS, Jean [FR/FR]; 50, route d'Herbeville, F-78580 Maule (FR). DIDILLON, Blaise [FR/FR]; 19 B, rue des Bons-Raisins, F-92500 Rueil-Malmaison (FR). NOCCA, Jean-Luc [FR/US]; 11019 River View, Houston, TX 77042 (US). LEBAS, Etienne [FR/FR]; 1, impasse Saint-Sulpice, F-92500 Rueil-Malmaison (FR). MONTECOT, Françoise [FR/FR]; 30, avenue Rapp, F-78340 Les Clayes-sous-Bois (FR). (74) Représentant commun: INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE; 4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF A DISTILLATION CUT OF HYDROCARBONS**(54) Titre:** PROCEDE D'HYDROGENATION SELECTIVE D'UNE COUPE D'HYDROCARBURES**(57) Abstract**

The invention involves a method for treatment of a charge comprising at least hydrocarbons containing at least three carbon atoms per molecule, including acetylenic and diolefinic hydrocarbons. The method entails the passage of the charge through a distillation zone linked to a hydrogenation reaction zone comprising at least one catalytic hydrogenation bed inside or outside the distillation zone, in which at least a portion of the acetylenic and diolefinic hydrocarbons contained in the charge is hydrogenated in the presence of a hydrogen-rich gas flow. This method is particularly relevant to the treatment of catalytic cracking products.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de traitement d'une charge comprenant au moins des hydrocarbures contenant au moins 3 atomes de carbone par molécule, parmi lesquels des hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques, ledit procédé comprenant le passage de ladite charge dans une zone de distillation associée à une zone réactionnelle d'hydrogénation, comprenant au moins 1 lit catalytique d'hydrogénation intérieur ou extérieur à ladite zone de distillation, dans laquelle on réalise l'hydrogénation d'au moins une partie des hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques contenus dans ladite charge, en présence d'un flux gazeux riche en hydrogène. Ce procédé s'applique particulièrement au traitement de produits issus du craquage catalytique.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

PROCEDE D'HYDROGENATION SELECTIVE D'UNE COUPE D'HYDROCARBURES

- 5 L'invention concerne un procédé de traitement d'une charge constituée en partie par des hydrocarbures contenant au moins 3 atomes de carbone par molécule, parmi lesquels des hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques, ainsi que des traces d'arsine (AsH_3), de l'oxysulfure de carbone (COS) et des alkylthiols (mercaptans). Ce procédé consiste à traiter ladite charge dans une colonne de
- 10 distillation, comportant une zone d'épuisement et une zone de rectification associée à une zone réactionnelle d'hydrogénation comportant au moins un lit catalytique dans laquelle on réalise l'hydrogénation d'au moins une partie des composés acétyléniques et dioléfinique contenus, dans la charge, la charge de ladite zone réactionnelle étant prélevée à la hauteur d'un niveau de prélèvement et
- 15 représentant au moins une partie du liquide coulant dans la zone de rectification, l'effluent de la zone réactionnelle étant au moins en partie réintroduit dans la zone de rectification de manière à assurer la continuité de la distillation et de façon à sortir en tête de la colonne de distillation un effluent très appauvri en hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques comprenant au plus 5 atomes de
- 20 carbone et en fond de colonne de distillation un effluent également appauvri en ces composés.

- Le procédé de l'invention permet aussi d'effectuer dans la zone réactionnelle une réaction d'addition des alkylthiols légers (méthyl-mercaptan et éthyl-mercaptan) sur
- 25 les hydrocarbures dioléfiniques comprenant au plus 5 atomes de carbone, produisant des thioéthers lourds comprenant au moins 5 atomes de carbone et bouillant dans la gamme des hydrocarbures comprenant au moins 6 atomes de carbone. L'effluent de la zone réactionnelle est réintroduit dans la zone de rectification de façon à sortir en tête de la zone de rectification, un effluent très
- 30 appauvri en alkylthiols légers et en fond de colonne de distillation un effluent contenant les thioéthers comprenant au moins 5 atomes de carbone.

Les divers procédés de craquage utilisés dans l'industrie pétrolière tels que le craquage thermique, la cokéfaction, la viscoréduction, le craquage catalytique et le

vapocraquage produisent des grandes quantités de coupes d'hydrocarbures légers oléfiniques contenant en outre des hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques.

- 5 Les utilisations ultérieures de ces oléfines pour la fabrication de polymères ou de carburant par exemple, nécessitent l'élimination sélective aussi complète que possible des hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques.

- 10 La technique habituelle pour cette purification est l'hydrogénation sélective réalisée sous courant d'hydrogène dans un réacteur comportant un lit fixe de catalyseur constitué par un métal du groupe VIII. La charge qui arrive à température ambiante est généralement pompée et réchauffée et réintroduite dans le réacteur d'hydrogénation. L'hydrogène nécessaire est ajouté de toute manière appropriée. A la sortie du réacteur, l'excès d'hydrogène ainsi que les hydrocarbures gazeux contenus dans le gaz d'alimentation sont enlevés de la coupe liquide
- 15 hydrocarbonée de toute manière appropriée, mais généralement dans un ballon séparateur suivi si nécessaire d'une colonne d'étêtage.

- 20 Il a été décrit récemment, notamment dans la demande de brevet européen EP 0 556 025 A1, un procédé d'hydrogénation sélective des dioléfiniques dans une coupe d'hydrocarbures oléfiniques légers de raffinerie. Dans cette technologie, l'hydrogénation des dioléfiniques est interne à la zone de rectification de la colonne de distillation, le catalyseur lui-même agissant comme structure de distillation. Cette manière de faire permet une économie d'appareillage. Mais selon ce type de
- 25 technologie où la réaction et la distillation procèdent simultanément dans le même espace physique, la phase liquide descend à travers tout le lit catalytique de la zone réactionnelle en écoulement ruisselant en filets de liquide. La phase gazeuse contenant la fraction de charge vaporisée et l'hydrogène monte au travers dudit lit catalytique dans des colonnes de gaz. L'hydrogène nécessaire à la réaction se trouvant dans le phase gazeuse, l'hydrogénation se déroulera essentiellement
- 30 dans cette phase sur la partie du catalyseur en contact avec la fraction des hydrocarbures se trouvant dans la phase gazeuse.

Dans cette technologie, ce sont donc les hydrocarbures les plus légers qui seront préférentiellement hydrogénés. Ainsi, dans la demande de brevet citée, ce sont les

hydrocarbures à cinq atomes de carbone contenus dans l'essence, qui comprend également des hydrocarbures à au moins 6 atomes de carbone. La réaction d'hydrogénation est en fait réalisée dans la zone de rectification du dépentaniseur. Ce sont donc les dioléfines présentes dans la coupe C₅, passant en phase gazeuse, qui seront préférentiellement hydrogénées.

Une telle technologie n'est pas du tout généralisable et présente dans certains cas des inconvénients tels qu'elle en devient impraticable. Ainsi par exemple dans le procédé de craquage catalytique destiné à produire de l'essence à partir de fractions lourdes pétrolières, on ne peut éviter de produire également une quantité importante d'hydrocarbures gazeux essentiellement oléfiniques, mais contenant également des faibles pourcentages de dioléfines.

Dans le mode le plus général de séparation des produits du craquage catalytique, on réalise d'abord un fractionnement, appelé "primaire", des produits de la section réactionnelle du craquage catalytique en gaz légers, en gaz liquéfiables mélangés à l'essence et en produits plus lourds que l'essence. La fraction de coeur qui contient en général les hydrocarbures à au moins trois atomes de carbone jusqu'aux hydrocarbures à dix atomes de carbone est ensuite envoyée dans un débutaniseur qui sépare en fond l'essence et en tête le mélange des hydrocarbures à trois et quatre atomes de carbone généralement très riche en propylène et butènes et contenant des petites quantités de dioléfines, principalement du butadiène. Le mélange contient également de nombreuses impuretés, telles que principalement l'oxysulfure de carbone (COS) et le méthylthiol (CH₃SH) mais aussi très souvent des traces d'arsine (AsH₃). De telles impuretés désactivent fortement le catalyseur d'hydrogénation lorsque celui-ci opère sur le mélange précité et il est nécessaire de procéder au préalable à un traitement de purification qui élimine l'arsine et le COS. En conséquence, le procédé décrit dans la demande de brevet EP 0 556 025 A1 qui consiste à placer le catalyseur dans la zone de rectification qui voit passer simultanément la phase liquide descendante et la phase gazeuse ascendante ne peut que se révéler impraticable, car le catalyseur sera empoisonné par AsH₃ et COS présents principalement en phase gazeuse, leurs points d'ébullition étant respectivement de -55 et -50°C.

Le procédé proposé dans l'invention permet d'éviter les graves inconvénients précités. Il consiste à traiter la coupe provenant du procédé de craquage, contenant des hydrocarbures de 3 à 10 atomes de carbone, parmi lesquels des proportions généralement faibles d'hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques, ainsi que des traces d'arsine (AsH_3), de l'oxysulfure de carbone (COS) et des alkylthiols (mercaptans), dans une colonne de distillation comportant une zone de rectification associée à une zone réactionnelle d'hydrogénation constituée par au moins un lit catalytique, dans laquelle on réalise l'hydrogénation d'au moins une partie des hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques contenus dans ladite coupe, en présence d'un flux gazeux riche en hydrogène. La charge de la zone réactionnelle est prélevée à hauteur d'un plateau de prélèvement et représente la majeure partie du liquide coulant dans la zone de rectification et, de façon préférée, coulant à un niveau intermédiaire de la zone de rectification, l'effluent de la zone réactionnelle étant en majeure partie réintroduit dans la zone de rectification de manière à assurer la continuité de la distillation et de façon à sortir finalement en tête de la colonne de distillation un effluent très appauvri en hydrocarbures acétyléniques et/ou dioléfiniques comprenant au plus 5 atomes de carbone et en fond de colonne de distillation un effluent également appauvri en ces composés.

La colonne de distillation comprend généralement un interne de rectification choisi dans le groupe formé par les plateaux, les garnissages en vrac et les garnissages structurés, ainsi qu'il est connu de l'homme du métier, de manière que l'efficacité globale soit généralement au moins égale à cinq étages théoriques.

La zone réactionnelle d'hydrogénation comprend généralement au moins un lit catalytique d'hydrogénation, de préférence de 1 à 4 lits catalytiques ; dans le cas où elle comporte au moins deux lits catalytiques, ces lits peuvent être séparés par au moins un interne de rectification. La zone réactionnelle d'hydrogénation réalise au moins partiellement l'hydrogénation des composés acétyléniques et dioléfiniques comportant de 3 à 5 atomes de carbone, présents dans la charge de telle façon que la teneur en ces composés soit inférieure à une certaine valeur déterminée à l'avance.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le procédé est tel que la zone réactionnelle d'hydrogénation est au moins en partie, de préférence en totalité, interne à la colonne de distillation. Alors, pour la partie de la zone réactionnelle interne à la colonne de distillation, le prélèvement de liquide est fait naturellement par écoulement dans la partie de la zone réactionnelle interne à la colonne de distillation, et la réintroduction de liquide en colonne de distillation se fait aussi naturellement par écoulement du liquide à partir de la zone réactionnelle interne à la colonne de distillation. De plus, le procédé selon l'invention est mis en oeuvre de préférence de façon que l'écoulement du liquide à hydrogéner soit co-courant à l'écoulement du flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour tout lit catalytique de la partie interne de la zone d'hydrogénation et que la vapeur de distillation soit séparée dudit liquide, pour tout lit catalytique de la partie interne de la zone d'hydrogénation.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, indépendamment du mode de réalisation précédent, le procédé est tel que la zone réactionnelle d'hydrogénation est au moins en partie, de préférence en totalité, externe à la colonne de distillation. Alors, l'effluent d'au moins un lit catalytique de la partie externe de la zone d'hydrogénation est réintroduit généralement sensiblement à proximité d'un niveau de prélèvement, de préférence au niveau de prélèvement qui a alimenté ledit lit catalytique. Généralement, le procédé selon l'invention comprend de 1 à 4 niveau(x) de prélèvement qui alimente(nt) la partie externe de la zone d'hydrogénation. Alors, deux cas peuvent se présenter. Dans le premier cas, la partie externe de la zone d'hydrogénation est alimentée par un seul niveau de prélèvement, et alors, si ladite partie comprend au moins deux lits catalytiques répartis dans au moins deux réacteurs, lesdits réacteurs sont disposés en série ou en parallèle. Dans le second cas, préféré selon la présente invention, la partie externe de la zone d'hydrogénation est alimentée par au moins deux niveaux de prélèvement.

30

Selon un troisième mode de réalisation, qui combine les deux modes de réalisation décrits précédemment, le procédé selon l'invention est tel que la zone d'hydrogénation est à la fois partiellement incorporée dans la colonne de distillation, c'est-à-dire interne à la colonne de distillation, et partiellement externe à

la colonne de distillation. Selon un tel mode de réalisation, la zone d'hydrogénation comprend au moins deux lits catalytiques, au moins un lit catalytique étant interne à la colonne de distillation, et au moins un autre lit catalytique étant externe à la colonne de distillation. Dans le cas où la partie externe de la zone d'hydrogénation

5 comporte au moins deux lits catalytiques, chaque lit catalytique est alimenté par un seul niveau de prélèvement, de préférence associé à un seul niveau où l'effluent dudit lit catalytique de la partie externe de la zone d'hydrogénation est réintroduit, ledit niveau de prélèvement étant distinct du niveau de prélèvement qui alimente

10 l'(es) autre(s) lit(s) catalytique(s). Généralement, le liquide à hydrogéner, soit partiellement, soit totalement, circule d'abord dans la partie externe de la zone d'hydrogénation, puis dans la partie interne de ladite zone. La partie de la zone réactionnelle interne à la colonne de distillation a les caractéristiques décrites dans le premier mode de réalisation. la partie de la zone réactionnelle externe à la

15 colonne de distillation a les caractéristiques décrites dans le deuxième mode de réalisation.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, indépendamment ou non des modes de réalisation précédents, le procédé selon l'invention est tel que l'écoulement du liquide à hydrogéner est co-courant ou contre-courant, de

20 préférence co-courant, à l'écoulement du flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour tout lit catalytique de la zone d'hydrogénation.

Pour la réalisation de l'hydrogénation selon le procédé de l'invention, le rapport molaire théorique d'hydrogène nécessaire pour la conversion désirée des

25 hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques est égal à 1. La quantité d'hydrogène distribué dans le flux gazeux, avant ou dans la zone d'hydrogénation est généralement en léger excès par rapport à cette stoechiométrie pour tenir compte du fait que l'hydrogénation n'est pas parfaitement sélective et qu'une petite partie des oléfines présentes est également hydrogénée. De plus, un peu d'hydrogène

30 peut traverser la zone catalytique sans être consommé. Cet hydrogène en excès, si il en existe, peut être avantageusement récupéré, soit par compression et réutilisation dans la zone d'hydrogénation, soit envoyé vers une autre installation consommatrice d'hydrogène.

L'hydrogène utilisé dans le procédé selon l'invention peut provenir de toutes sources produisant de l'hydrogène à au moins 50 % volume de pureté, de préférence au moins 80 % volume de pureté et de façon encore plus préférée au moins 90 % volume de pureté. Par exemple, on peut citer l'hydrogène provenant
5 des procédés de reformage catalytique, de méthanation, de P.S.A. (adsorption par alternance de pression), de génération électrochimique, de vapocraquage ou de reformage à la vapeur.

Généralement, et de façon préférée, les conditions opératoires sont
10 judicieusement choisies en relation avec la nature de la charge et avec d'autres paramètres connus du spécialiste de la distillation tel que le rapport distillat/charge, de telle manière que l'effluent de tête de la colonne de distillation soit pratiquement exempt d'hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques comprenant au plus 5 atomes de carbone.

15 Suivant la technologie de l'invention, le catalyseur est disposé de telle façon que la réaction et la distillation procèdent de manière indépendante et consécutive, comme l'enseignent par exemple les brevets US-A-4.847.430, US-A-5.130.102 et US-A-5.368.691, la vapeur de la colonne de distillation ne traversant pratiquement
20 pas tout lit catalytique de la zone réactionnelle. Ainsi, le procédé selon l'invention est généralement tel que l'écoulement du liquide à hydrogéner est co-courant à l'écoulement du flux gazeux comprenant de l'hydrogène et tel que la vapeur de distillation n'est pratiquement pas en contact avec le catalyseur (ce qui se traduit généralement en pratique par le fait que ladite vapeur est séparée dudit liquide à
25 hydrogéner), pour tout lit catalytique de la partie interne de la zone d'hydrogénation. Dans la technologie de l'invention, tout lit catalytique de la partie de la zone réactionnelle qui est dans la colonne de distillation est généralement tel que le flux gazeux comprenant de l'hydrogène et le flux du liquide qui va réagir circulent à co-courant, généralement ascendant, à travers ledit lit, même si
30 globalement, dans la colonne de distillation catalytique, le flux gazeux comprenant de l'hydrogène et le flux du liquide qui va réagir circulent à contre-courant. De tels systèmes comportent généralement au moins un dispositif de distribution de liquide, qui peut être par exemple un répartiteur de liquide, dans tout lit catalytique de la zone réactionnelle. Néanmoins, dans la mesure où ces technologies ont été

conçues pour des réactions catalytiques intervenant entre des réactifs liquides, elles ne peuvent convenir sans modification pour une réaction catalytique d'hydrogénation, pour laquelle l'un des réactifs, l'hydrogène, est à l'état gazeux. Pour tout lit catalytique de la partie interne de la zone d'hydrogénation, il est donc
5 généralement nécessaire d'adjoindre un dispositif de distribution du flux gazeux comprenant de l'hydrogène, par exemple selon l'une des trois techniques décrites ci-après. Ainsi, la partie interne de la zone d'hydrogénation comporte au moins un dispositif de distribution de liquide et au moins un dispositif de distribution du flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour tout lit catalytique de la partie interne de
10 la zone d'hydrogénation. Selon une première technique, le dispositif de distribution du flux gazeux comprenant de l'hydrogène est disposé avant le dispositif de distribution de liquide, et donc avant le lit catalytique. Selon une deuxième technique, le dispositif de distribution du flux gazeux comprenant de l'hydrogène est disposé au niveau du dispositif de distribution de liquide, de telle façon que le
15 flux gazeux comprenant de l'hydrogène soit introduit dans le liquide avant le lit catalytique. Selon une troisième technique, le dispositif de distribution de flux gazeux comprenant de l'hydrogène est disposé après le dispositif de distribution de liquide, et donc au sein du lit catalytique, de préférence non loin dudit dispositif de distribution du liquide dans ledit lit catalytique. Les termes "avant" et "après"
20 utilisés ci-dessus s'entendent par rapport au sens de circulation du liquide qui va traverser le lit catalytique, c'est-à-dire généralement dans le sens ascendant.

Une des réalisations préférées du procédé selon l'invention est telle que le catalyseur de la partie interne de la zone d'hydrogénation est disposé dans la zone
25 réactionnelle suivant le dispositif de base décrit dans le brevet US-A-5.368.691, aménagé de manière que tout lit catalytique interne à la colonne de distillation soit alimenté par un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, régulièrement distribué à sa base, par exemple selon l'une des trois techniques décrites ci-dessus. Suivant cette technologie, si la zone d'hydrogénation est en totalité interne à ladite
30 colonne, le catalyseur compris dans tout lit catalytique, interne à la colonne de distillation, est alors en contact avec une phase liquide ascendante, générée par le reflux introduit au sommet de la colonne de distillation, et avec le flux gazeux comprenant de l'hydrogène qui circule dans le même sens que le liquide ; le

contact avec la phase vapeur de la distillation est évité en faisant transiter cette dernière par au moins une cheminée spécialement aménagée.

5 Lorsque la zone d'hydrogénation est au moins en partie interne à la colonne de distillation, les conditions opératoires de la partie de la zone d'hydrogénation interne à la colonne de distillation sont liées aux conditions opératoires de la distillation. La distillation est conduite de manière que son produit de fond contienne de préférence la majeure partie des hydrocarbures à au moins 5 atomes de carbone. Elle est réalisée sous une pression généralement comprise entre 2 et 10 25 bar, de préférence entre 4 et 15 bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$), avec un taux de reflux compris entre 0,5 et 10, et de préférence compris entre 3 et 6. La température de tête de zone est comprise généralement entre 20 et 100°C la température de fond de zone est comprise généralement entre 100 et 300°C. La réaction d'hydrogénation est conduite dans des conditions qui sont le plus généralement 15 intermédiaires entre celles établies en tête et en fond de colonne de distillation, à une température comprise entre 50 et 150°C, et de préférence comprise entre 60 et 100°C, et à une pression comprise entre 2 et 20 bar, de préférence entre 5 et 15 bar. Le liquide soumis à l'hydrogénation est alimenté par un flux gazeux comprenant de l'hydrogène dont le débit dépend de la concentration en 20 hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques dans ledit liquide comportant au plus 5 atomes de carbones par molécule de la charge de la colonne de distillation Il est généralement au moins égal au débit correspondant à la stoechiométrie des réactions d'hydrogénation en jeu et au plus égal au débit correspondant à 5 fois la stoechiométrie, de préférence compris entre 1 et à 3 fois la stoechiométrie.

25 Lorsque la zone d'hydrogénation est en partie externe à la colonne de distillation, le catalyseur disposé dans ladite partie externe l'est suivant toute technologie connue de l'homme du métier dans des conditions opératoires (température, pression,...) indépendantes ou non, de préférence indépendantes, des conditions 30 opératoires de la colonne de distillation.

Dans la partie de la zone d'hydrogénation externe à la colonne de distillation, les conditions opératoires sont généralement les suivantes : la pression requise pour cette étape d'hydrogénation est généralement comprise entre 1 et 60 bar, de

préférence entre 2 et 25 bar. La température opératoire de la partie externe de la zone d'hydrogénation est généralement comprise entre 50 et 150°C, de préférence entre 60 et 120°C. La vitesse spatiale au sein de la partie externe de ladite zone d'hydrogénation, calculée par rapport au catalyseur, est généralement
5 comprise entre 1 et 50 et plus particulièrement entre 1 et 30 h⁻¹ (volume de charge par volume de catalyseur et par heure). Le débit d'hydrogène correspondant à la stoechiométrie des réactions d'hydrogène en jeu est compris entre 0,5 et 10 fois ladite stoechiométrie, de préférence entre 1 et 3 fois ladite stoechiométrie. Mais les conditions de température et de pression peuvent aussi, dans le cadre du procédé
10 de la présente invention, être comprise entre celles qui sont établies en tête et en fond de colonne de distillation.

De façon plus générale, quelle que soit la position de la zone d'hydrogénation selon le procédé de la présente invention comprend généralement au moins un
15 métal choisi dans le groupe VIII déposé sur un support. Le catalyseur est de préférence un catalyseur au palladium.

On utilisera notamment les catalyseurs vendus par la société PROCATALYSE sous des références LD 265[®] et LD 277-3[®].

20

L'exemple qui suit illustre l'invention.

Exemple

25 L'exemple est conduit selon le schéma de procédé représenté sur la figure 1.

Une coupe issue d'une unité de craquage catalytique est introduite dans une zone de distillation et de réaction constituée d'une colonne C1, comprenant 30 plateaux théoriques (y compris le condenseur 1 et le rebouilleur 30). L'alimentation se fait
30 au niveau du plateau 14 par la ligne 1.

L'unité de distillation réactive comporte deux zones d'hydrogénation R1 et R2 externes à la colonne.

Les zones d'hydrogénation R1 et R2 sont alimentées par des soutirages effectués respectivement au niveau des plateaux 6 et 10, par les lignes 4 et 6 ; l'effluent de chacun des réacteurs extérieurs est réintroduit sur le plateau inférieur au plateau de soutirage alimentant le réacteur extérieur considéré, c'est à dire respectivement

5 au niveau des plateaux 7 et 11, par les lignes 5 et 7.

Les deux réacteurs contiennent chacun un catalyseur au palladium vendu par la société PROCATALYSE sous la dénomination LD-265®. Ils reçoivent chacun un flux d'hydrogène, respectivement par les lignes 8 et 9.

10

L'effluent de tête de la colonne C1 est évacué, après condensation, par la ligne 2 et l'effluent de fond par la ligne 3.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- 15
- débit d'alimentation de la colonne C1 : 2146,84 kmol/h,
 - pression en tête de colonne : 11,3 bar absolu,
 - pression en fond de colonne : 11,5 bar absolu,
 - température de l'alimentation de la colonne : 111°C,
- 20
- température en tête de colonne : 44°C,
 - température en fond de colonne : 170°C,
 - température du réacteur R1 : 73°C,
 - débit dans le réacteur R1 : 1200 kmole/h,
 - température du réacteur R2 : 87°C,
- 25
- débit dans le réacteur R2 : 1000 kmole/h.

Avec cette configuration et dans ces conditions opératoires, le procédé a conduit aux résultats suivants:

Tableau 1

	Charge (% mol)	Tête (% mol)	Fond (% mol)
H ₂ O	0,0002	0,0006	0
N ₂	0	0	0
CO	0	0	0
CO ₂	0	0	0
H ₂ S	0,0433	0,1233	0
H ₂	0	0	0
C1	0	0	0
C2	0,0251	0,0715	0
Ethylène	0,0003	0,0007	0
C3	16,9195	48,1552	0,0001
i C4	3,9905	11,2647	0,0488
n C4	1,6451	4,1906	0,2326
Butène-1	12,8531	35,6012	0,5067
i C5	5,6754	0,3211	8,491
n C5	1,1646	0,0178	1,7941
Cyclopentane	0,3013	0,0001	0,4668
Pentène-1	12,6208	0,1716	19,5755

Tableau 1 (suite)

	Charge (% mol)	Tête (% mol)	Fond (% mol)
50-70	10,6238	0	16,4159
70-90	9,1166	0	14,0859
90-110	7,7906	0	12,0372
110-130	6,6165	0	10,223
130-140	2,9066	0	4,4909
140-150	2,6237	0	4,0538
150-160	2,239	0	3,4594
160-170	1,6277	0	2,5150
170-180	0,7715	0	1,1921
180-190	0,2092	0	0,3232
190-200	0,0425	0	0,0656
200-210	0,0076	0	0,0118
210-220	0,0012	0	0,0018
220-230	0,0001	0	0,0002
230-250	0	0	0
250-270	0	0	0
270-290	0	0	0
1,2-butadiène	0	0	0
1,3-butadiène	0,1845	0,0816	0,0087
Débit (kmol/h)	2146,84	754,156	1389,46

- 5 On a obtenu une conversion du butadiène de 80%. Par ailleurs, la teneur en butadiène-1,3 dans le produit de tête de colonne est de 800 ppm en mole.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de traitement d'une charge comprenant des hydrocarbures de 3 à 10 atomes de carbone par molécule, parmi lesquels des hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques, caractérisé en ce qu'on traite ladite charge par passage dans une zone de distillation associée à une zone réactionnelle d'hydrogénation sélective constituée par au moins un lit catalytique, dans laquelle on réalise l'hydrogénation d'au moins une partie des hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques contenues dans ladite charge en présence d'un flux gazeux riche en hydrogène.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge de la zone réactionnelle est prélevée à hauteur d'un plateau de prélèvement et représente la majeure partie du liquide coulant dans la zone de rectification, l'effluent de la zone réactionnelle étant en majeure partie réintroduit dans la zone de rectification de manière à assurer la continuité de la distillation
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la charge de la zone réactionnelle représente la majeure partie du liquide coulant à un niveau intermédiaire de la zone de rectification.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est effectué de façon à sortir finalement en tête de la colonne de distillation un effluent très appauvri en hydrocarbures acétyléniques et / ou dioléfiniques comprenant au plus 5 atomes de carbone et en fond de colonne de distillation un effluent également appauvri en ces composés.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que chaque zone d'hydrogénation sélective comprend de 1 à 4 lits catalytiques.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la zone d'hydrogénation sélective associée à la zone de distillation est totalement interne à ladite zone de distillation.

- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la zone d'hydrogénation sélective associée à la zone de distillation est totalement externe à ladite zone de distillation.
- 5 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la zone d'hydrogénation sélective associée à la zone de distillation est à la fois interne et externe à ladite zone de distillation.
- 10 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le catalyseur est un catalyseur supporté comprenant au moins un métal noble du groupe VIII.
- 10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le catalyseur est un catalyseur au palladium.

15

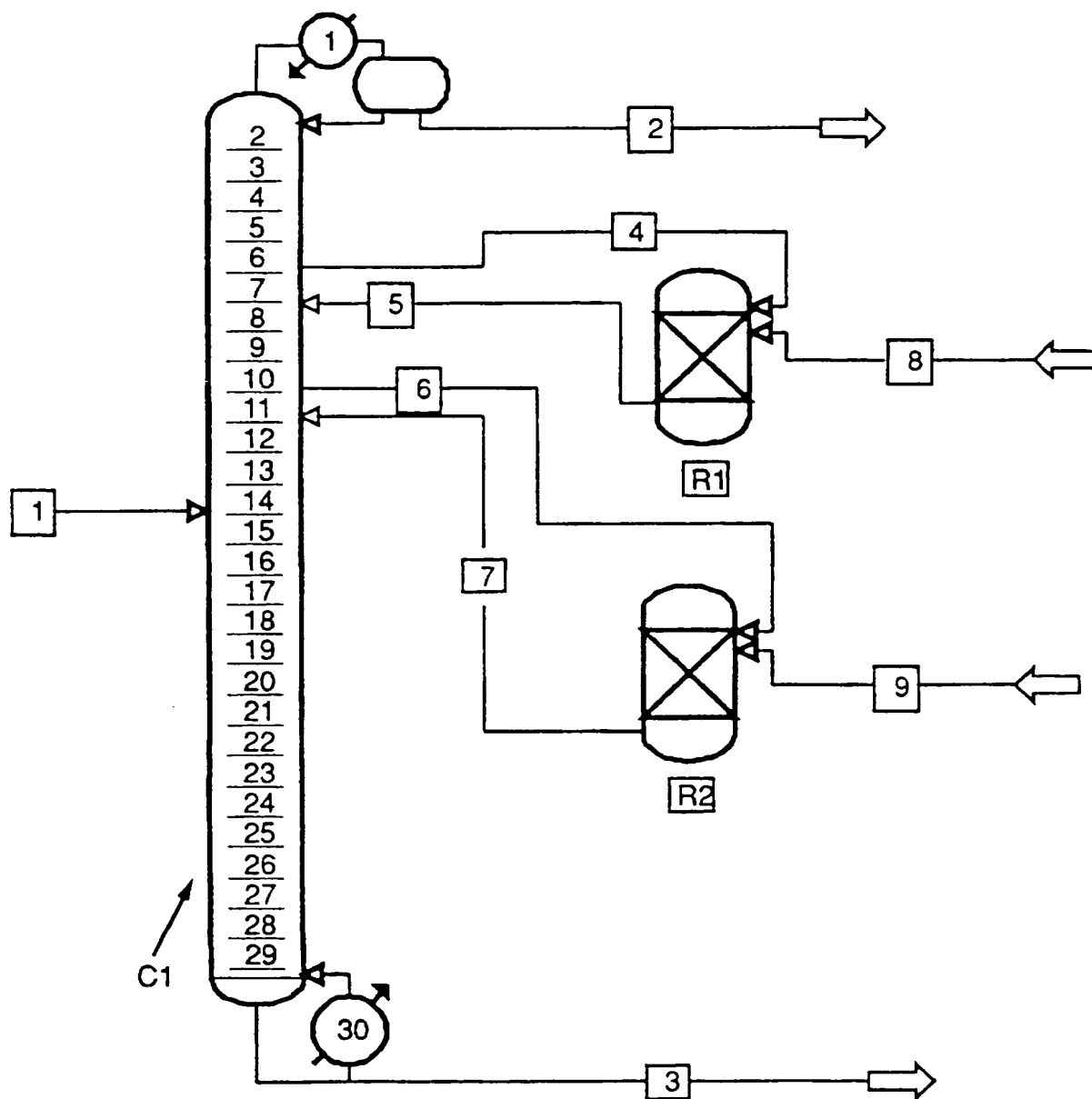


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/FR 96/02085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C10G45/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 556 025 A (CHEMICAL RESEARCH & LICENSING COMPANY) 18 August 1993 cited in the application see claims 1-15; figures 3,4 ---	1,6,7,9, 10
P,X	WO 96 06900 A (EXXON) 7 March 1996 see page 18, line 23 - line 28; claims 1-11; figure 1A ---	1-5,7,9, 10
A	US 5 461 178 A (MOBIL OIL) 24 October 1995 see the whole document ---	1,6
A	EP 0 554 151 A (IFP) 4 August 1993 ---	
A	US 5 368 691 A (IFP) 29 November 1994 cited in the application ---	
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 April 1997

Date of mailing of the international search report

18.04.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Michiels, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

1. International Application No.
PCT/FR 96/02085

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 847 430 A (IFP) 11 July 1989 cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/02085

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 556025 A	18-08-93	AU 654757 B AU 3280393 A BR 9300505 A CA 2089113 A JP 5294851 A	17-11-94 12-08-93 17-08-93 11-08-93 09-11-93
WO 9606900 A	07-03-96	AU 3499095 A	22-03-96
US 5461178 A	24-10-95	NONE	
EP 554151 A	04-08-93	FR 2686617 A DE 69303505 D DE 69303505 T ES 2093370 T JP 5247475 A US 5306852 A	30-07-93 14-08-96 21-11-96 16-12-96 24-09-93 26-04-94
US 5368691 A	29-11-94	FR 2684893 A BR 9205022 A CA 2085564 A CN 1076379 A,B EP 0547939 A JP 5269364 A ZA 9209676 A	18-06-93 22-06-93 17-06-93 22-09-93 23-06-93 19-10-93 14-06-94
US 4847430 A	11-07-89	US 5026459 A	25-06-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

L. ande Internationale No
PCT/FR 96/02085

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C10G45/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 556 025 A (CHEMICAL RESEARCH & LICENSING COMPANY) 18 Août 1993 cité dans la demande voir revendications 1-15; figures 3,4 ---	1,6,7,9, 10
P,X	WO 96 06900 A (EXXON) 7 Mars 1996 voir page 18, ligne 23 - ligne 28; revendications 1-11; figure 1A ---	1-5,7,9, 10
A	US 5 461 178 A (MOBIL OIL) 24 Octobre 1995 voir le document en entier ---	1,6
A	EP 0 554 151 A (IFP) 4 Août 1993 ---	
A	US 5 368 691 A (IFP) 29 Novembre 1994 cité dans la demande ---	
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 Avril 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18.04.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Michiels, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête Internationale No
PCT/FR 96/02085

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 4 847 430 A (IFP) 11 Juillet 1989 cité dans la demande -----</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relat. aux membres de familles de brevets

mande Internationale No

PCT/FR 96/02085

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 556025 A	18-08-93	AU 654757 B AU 3280393 A BR 9300505 A CA 2089113 A JP 5294851 A	17-11-94 12-08-93 17-08-93 11-08-93 09-11-93
WO 9606900 A	07-03-96	AU 3499095 A	22-03-96
US 5461178 A	24-10-95	AUCUN	
EP 554151 A	04-08-93	FR 2686617 A DE 69303505 D DE 69303505 T ES 2093370 T JP 5247475 A US 5306852 A	30-07-93 14-08-96 21-11-96 16-12-96 24-09-93 26-04-94
US 5368691 A	29-11-94	FR 2684893 A BR 9205022 A CA 2085564 A CN 1076379 A,B EP 0547939 A JP 5269364 A ZA 9209676 A	18-06-93 22-06-93 17-06-93 22-09-93 23-06-93 19-10-93 14-06-94
US 4847430 A	11-07-89	US 5026459 A	25-06-91

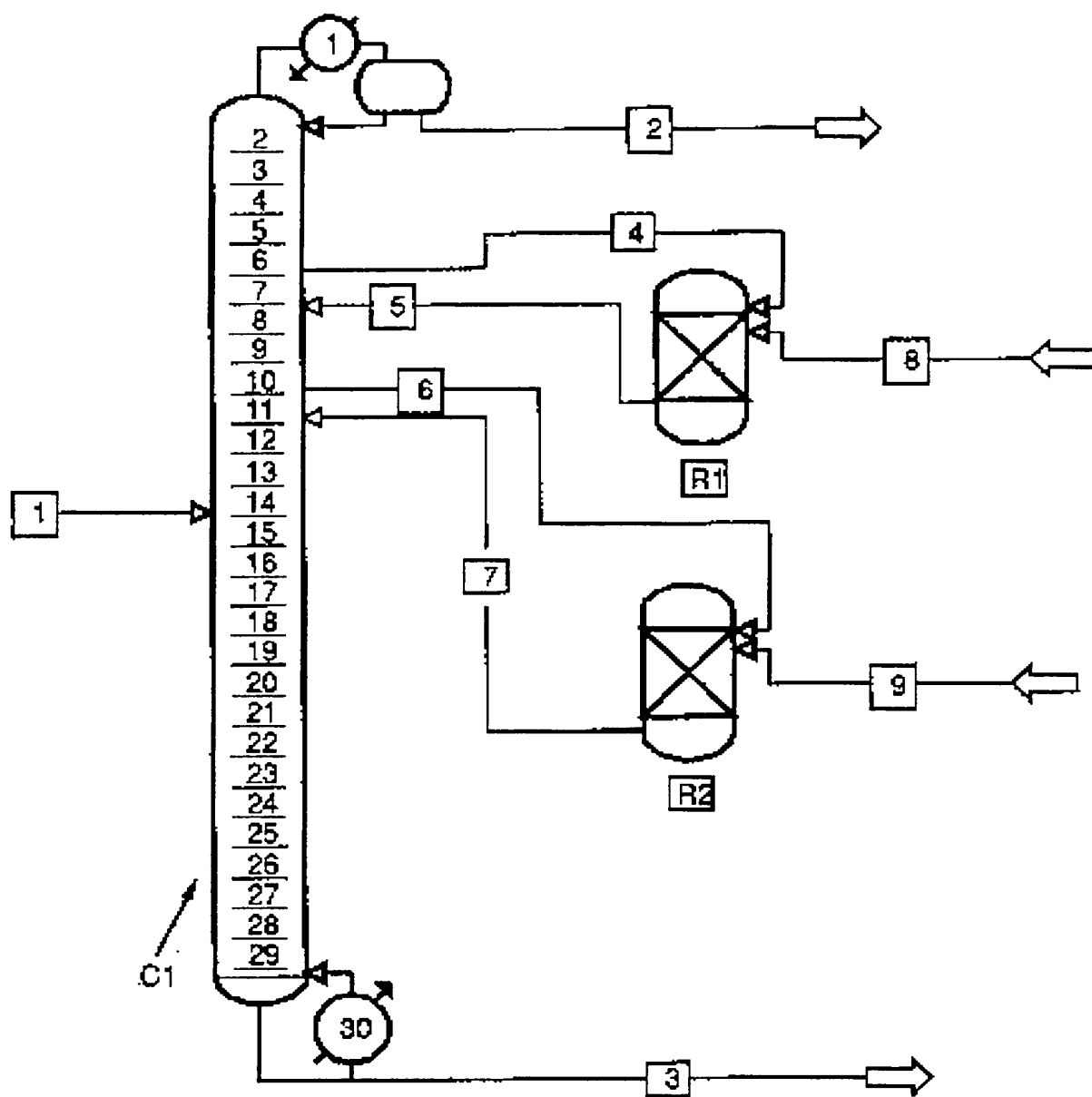


Figure 1

